

CARBON MATERIAL AND ITS MANUFACTURE**Publication number:** JP2000223121**Publication date:** 2000-08-11**Inventor:** KURIHARA MASAHITO; MARUYAMA SATORU;
ISHIGAKI TAKAMASA; SATO YOICHIRO**Applicant:** TDK CORP; NAT INST RES INORGANIC MAT**Classification:****- international:** *H01G9/058; C01B31/02; H01M4/02; H01M4/58;*
H01G9/058; C01B31/00; H01M4/02; H01M4/58; (IPC1-
*7): H01M4/58; C01B31/02; H01G9/058; H01M4/02***- European:****Application number:** JP19990018906 19990127**Priority number(s):** JP19990018906 19990127**Report a data error here****Abstract of JP2000223121**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon material having a large specific surface area and a large mean grain diameter, allowing improvement of a function, allowing suppression of degradation of a characteristic accompanying the increase of the specific surface area, and advantageous in manufacturing an electrode, and to provide a manufacturing method therefor. **SOLUTION:** This carbon material for an electrode used together with a binder has a specific surface area of 0.1-900 m²/g and a mean grain diameter of 1-50 μ m, while a graphitization degree of the carbon material in a range from a grain surface to the length of 1/4 or less of a grain diameter is higher than in a range from the grain center to the length of 1/4 or less of the grain diameter. The carbon material is formed by thermal plasma-treating raw material powder at 3,000-15,000 deg.C under a pressure of 10-760 Torr for 0.001-10 sec in a reducing atmosphere or a reacting atmosphere.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-223121

(P2000-223121A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 B 5 H 0 0 3
H 0 1 G 9/058		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 4
H 0 1 M 4/02		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平11-18906

(22)出願日 平成11年1月27日(1999.1.27)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(71)出願人 591030983

科学技術庁無機材質研究所長

茨城県つくば市並木1丁目1番地

(72)発明者 栗原 雅人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素材料およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 比表面積、平均粒子径ともに大きく、機能の増大を図れ、かつ、比表面積増加に伴う特性劣化が抑制され、さらには、電極作製上有利である炭素材料、および、その製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の炭素材料は、比表面積が0.1～900m²/gである。このような炭素材料は、還元性雰囲気中または反応性雰囲気中において、原料粉末に10～760Torr、3000～15000℃での熱プラズマ処理を0.001～10秒間施すことにより製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極用としてバインダーとともに用いられる炭素材料であって、

比表面積が $0.1 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ である炭素材料。

【請求項2】 平均粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項1の炭素材料。

【請求項3】 粒子表面から粒子直径の $1/4$ 以内の領域の黒鉛化度が、粒子中心から粒子直径の $1/4$ 以内の領域の黒鉛化度よりも高い請求項1または2の炭素材料。

【請求項4】 ラマンスペクトルにおいて、黒鉛構造に由来する 1580 cm^{-1} 付近のピークと黒鉛構造の乱れに由来する 1350 cm^{-1} 付近のピークとの強度比($1580 \text{ cm}^{-1}/1350 \text{ cm}^{-1}$)が、粒子中心から粒子直径の $1/4$ 以内の領域よりも、粒子表面から粒子直径の $1/4$ 以内の領域の方が大きい請求項1～3のいずれかの炭素材料。

【請求項5】 空孔率が $30 \sim 70\%$ である請求項1～4のいずれかの炭素材料。

【請求項6】 還元性雰囲気中または反応性雰囲気中において、原料粉末に $10 \sim 760 \text{ Torr}$ 、 $3,000 \sim 15,000^\circ\text{C}$ での熱プラズマ処理を $0.001 \sim 10$ 秒間施すことにより請求項1～5のいずれかの炭素材料を得る炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池や電気二重層キャパシタなどの電極材料として用いられる炭素材料、および、その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来技術の一例として、リチウム二次電池用負極材料として使用されている炭素系材料について説明する。

【0003】現在、様々な形の電池がエレクトロニクスの分野から自動車用途、あるいは電力貯蔵を意図した大型電池まで広く利用されている。リチウムイオン二次電池は、従来の二次電池、すなわち鉛系二次電池、ニッケル水素二次電池、ニッケルカドミウム二次電池に比べて高いエネルギー密度を示すことから、特に携帯型コンピュータの電源あるいは携帯電話の電源としての需要が拡大している。

【0004】このような電池において、通常、負極材料として黒鉛系の炭素材料が用いられており、リチウムイオン二次電池はリチウムイオンがこの黒鉛層間に挿入されることを利用している。現在、負極の炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛が使用されている。特に人造黒鉛の球状黒鉛材料および繊維状黒鉛材料は、電極作製上充填密度を上げられ、天然黒鉛に比べて使いやすくなっている。しかしながら、これらの人造黒鉛材料は、特許2637305号等に開示されているような構造をとる

とともに、内部の黒鉛化が不十分であり、その結果、容量は天然黒鉛に比べて劣っている。また、一般に、黒鉛の比表面積が大きいほど、リチウムイオンが多く黒鉛層間に挿入されうるので、容量が増加する。炭素材料を電極として用いる場合、充填密度、粒子の比表面積が容量に影響するため、例えば粒子径を小さくすることも考えられるが、通常の粉碎方法では黒鉛粒子が破壊され、その結果、理由は定かではないが、不可逆容量が増大してしまう。従って、十分黒鉛化が進行しており、さらには、不可逆容量を増加させないように充填密度、比表面積を増加させた黒鉛粒子が必要となる。また、微粒子では取り扱いが難しくなるので、電極作製上平均粒子径は大きい方が望ましい。

【0005】一方、炭素材料を電極材料として用いるものに電気二重層キャパシタがある。電気二重層キャパシタの分極性電極として用いられている活性炭についても、電池用電極と同様に、比表面積が容量発現のパラメータとなっている。つまり、活性炭の比表面積が増大するほど、活性炭内部の細孔が増加するため、電解質イオンの吸着量が増え、静電容量は大きくなる。この場合も通常の賦活処理により比表面積を増大させる方法がとられているが、この方法ではやはり充填量に限界がある。また、比表面積増加に伴い微粉が共存し、これが荷電粒子化し、自己放電の一因となっている。従って、微粉を増加させずに静電容量を増加した粒子の出現が望まれている。また、この場合も、平均粒子径は大きい方が分極性電極を作製しやすいので望ましい。

【0006】以上をまとめると、これら電気化学素子用電極材料として使用される炭素材料としては、作製上有利な一定以上の粒子径をもち、かつ、機能発現、機能増大に必要な高比表面積を兼ね備えた粒子が好ましいと考えられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、比表面積、平均粒子径ともに大きく、機能の増大を図れ、かつ、比表面積増加に伴う特性劣化が抑制され、さらには、電極作製上有利である炭素材料、および、その製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】以上の背景を踏まえて本発明者らは材料粒子の作製方法を検討した結果、下記のような構造を有する炭素材料を作製することに成功した。

【0009】上記目的は、下記のいずれかの本発明によって達成される。

(1) 電極用としてバインダーとともに用いられる炭素材料であって、比表面積が $0.1 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ である炭素材料。

(2) 平均粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である上記(1)の炭素材料。

(3) 粒子表面から粒子直径の $1/4$ 以内の領域の黒鉛化度が、粒子中心から粒子直径の $1/4$ 以内の領域の黒鉛化度よりも高い上記(1)または(2)の炭素材料。

(4) ラマンスペクトルにおいて、黒鉛構造に由来する 1580cm^{-1} 付近のピークと黒鉛構造の乱れに由来する 1350cm^{-1} 付近のピークとの強度比($1580\text{cm}^{-1}/1350\text{cm}^{-1}$)が、粒子中心から粒子直径の $1/4$ 以内の領域よりも、粒子表面から粒子直径の $1/4$ 以内の領域の方が大きい上記(1)～(3)のいずれかの炭素材料。

(5) 空孔率が $30\sim 70\%$ である上記(1)～(4)のいずれかの炭素材料。

(6) 還元性雰囲気中または反応性雰囲気中において、原料粉末に $10\sim 760\text{Torr}$ 、 $3,000\sim 15,000^\circ\text{C}$ での熱プラズマ処理を $0.001\sim 10$ 秒間施すことにより上記(1)～(5)のいずれかの炭素材料を得る炭素材料の製造方法。

【0010】

【作用】本発明の炭素材料は、比表面積が $0.1\sim 900\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $1\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 、さらには $60\sim 95\text{m}^2/\text{g}$ である。そして、その平均粒子径は $1\sim 80\mu\text{m}$ 、さらには $2\sim 60\mu\text{m}$ 、特に $35\sim 55\mu\text{m}$ であることが好ましい。本発明の炭素材料は、通常、球状である。また、不定形状であってもよい。

【0011】本発明の炭素材料は、比表面積が大きいので電極の機能を発現、増大することができる。しかも、高比表面積であるが、平均粒子径が大きく、従来比表面積増大のために微粒子化することで生じた特性劣化も起こらない。さらには、平均粒子径が大きいので、取り扱いが容易であり、電池用電極または電気二重層キャパシタ用分極性電極を作製する上で有利である。

【0012】また、本発明の炭素材料は、粒子外周部、具体的には粒子表面から粒子直径の $1/4$ 、好ましくは $1/16$ 以内の領域の黒鉛化度が、中心部、具体的には粒子中心から粒子直径の $1/4$ 、好ましくは $1/16$ 以内の領域よりも高い傾斜構造を有することが好ましい。つまり、平均粒子径 $40\mu\text{m}$ の炭素粒子の場合、粒子表面から $5\mu\text{m}$ 以内の領域の黒鉛化度が、粒子中心から $5\mu\text{m}$ 以内の領域よりも高い傾斜構造を有することが好ましい。この傾斜構造は、通常、連続的であるが、不連続であってもよい。

【0013】従来、傾斜構造を有する機能材料として開示されているものは、通常、外周部から内部にかけて段階的に構造が変化するものであり、例えば、表面付近が結晶化度が低く、内部が高い構造を持つものである。それに対し、本発明の炭素材料は傾向として反対であり、表面付近が黒鉛化度(結晶化度)が高く、内部が低い構造を持つ。つまり、本発明の炭素材料は、内部のみに特異な構造をもち、粒子全体として比表面積を増加させた

ものであり、従来の傾斜構造を有する材料とは全く異なるものである。

【0014】また、本発明の炭素材料は空孔率が $30\sim 70\%$ 、特に $35\sim 55\%$ であることが好ましい。特に、粒子の内部がポーラス構造になっている、つまり、粒子外周部よりも内部の方が空孔率が高いことが好ましい。粒子内部がポーラスであれば、粒子内部まで反応に関与することが出来るので、より機能増大の効果が得られる。

【0015】本発明の炭素材料は、内部の空孔率が高く、表面付近の方が黒鉛化しており、かつ、粒子内部と外部とは連続している。そして、微粒子化しなくても粒子全体として比表面積が大きく、その結果、反応界面を大きくすることが可能であり、従来電極材料として比表面積を増加させたことによる特性低減の影響を小さくすることが可能である。すなわち、黒鉛化と、比表面積の増加と、一定以上の平均粒子径とを同時に実現させており、電極に用いたときその機能を向上させることができる。

【0016】また、本発明の炭素材料は充填密度も高く、従来の人造黒鉛材料と同等程度の充填密度が得られる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の炭素材料は、比表面積が $0.1\sim 900\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $1\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $60\sim 95\text{m}^2/\text{g}$ である。比表面積がこれより小さいと、本発明の電極の機能発現、機能増大の効果が得られなくなる。比表面積がこれより大きいと、不可逆容量が大きくなる。比表面積は、 N_2 吸着によるBET法により測定できる。

【0018】本発明の炭素材料の平均粒子径は $1\sim 80\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2\sim 60\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $35\sim 55\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子径がこれより小さいと、微粒子化による特性劣化、例えば、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いた場合は不可逆容量の増大、電気二重層キャパシタの分極性電極として用いた場合は自己放電が起こる傾向がある。平均粒子径がこれより大きいと、電極作製上支障をきたすことがある。平均粒子径は、レーザー回折法等により測定できる。粒度分布としては、比較的狭い方が好ましく、平均粒径の $1/2\sim 3/2$ 倍に全粒子の $85\text{wt}\%$ 以上が存在することが好ましい。

【0019】また、本発明の炭素材料は、粒子外周部、具体的には粒子表面から粒子直径の $1/4$ 以内の領域の黒鉛化度が、中心部、具体的には粒子中心から粒子直径の $1/4$ 以内の領域よりも高いことが好ましい。このような傾斜構造を有することにより、上記のような高比表面積、大きな平均粒子径に加えて、十分な黒鉛化度が得られる。なお、本発明の黒鉛材料はアモルファスを一切含まないものであってもよい。プラズマ処理の温度が高

いほど黒鉛化が進行する傾向がある。本発明の炭素材料は、熱処理によって得られる従来の黒鉛材料と同等以上の黒鉛化度が得られている。

【0020】黒鉛化度は、X線回折、電子線回折、TEM（透過型電子顕微鏡）等により測定できる。X線回折では全体の黒鉛化度が、電子線回折では粒子表面から5 μm 程度までの黒鉛化度が測定できる。従って、X線回折、電子線回折によって、粒子外周部の黒鉛化度と内部の黒鉛化度とを求めることができる。TEMの場合、適当な薄片を切り出して測定すればよい。

【0021】X線回折について説明すると、Cu-K α によるX線回折において、 $20^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ に非晶質炭素に由来するブロードなピーク（以下、ピークIという）が、一方、 $2\theta = 26.5^\circ$ に黒鉛化を示すピーク（以下、ピークIIという）が見られる。なお、プラズマ処理の温度が高温になると、非晶質炭素に由来するピークIは認められなくなる。

【0022】電子線回折では、電子線回折パターンにより、結晶化、すなわち、黒鉛化を判断する。TEM写真では、結晶化、すなわち、黒鉛化しているところは、黒く見える。

【0023】また、黒鉛化度はラマン分光法によっても測定できる。ラマンスペクトルにおいて、黒鉛構造が乱れると、1350 cm^{-1} 付近のピークが黒鉛構造本来の1580 cm^{-1} 付近のピークに対して大きくなる。従って、1580 cm^{-1} 付近のピークと1350 cm^{-1} 付近のピークとの強度比（1580 cm^{-1} /1350 cm^{-1} ）が大きいほど黒鉛化が進行していることになる。ラマンスペクトルの測定は、粒子全体としても可能であるが、マイクロモードで断面測定をし、粒子の表面近傍のみ、または、粒子の中心部のみ測定も可能である。その場合、粒子をエポキシ樹脂等の樹脂に包埋して粒子断面を研磨し、ビーム径1 μm 程度で測定すればよい。このようにしてラマン分光法によって粒子外周部の黒鉛化度と内部の黒鉛化度とを求めることができる。本発明では、粒子中心から粒子直径の1/4、好ましくは1/16以内の領域（粒子中心部）と粒子表面から粒子直径の1/4、好ましくは1/16以内の領域（粒子外周部）とを比較したとき、粒子中心部よりも粒子外周部の方が、1580 cm^{-1} 付近のピークと1350 cm^{-1} 付近のピークとの強度比（1580 cm^{-1} /1350 cm^{-1} ）が大きい、つまり、黒鉛化度が高いことが好ましい。平均粒子径40 μm の炭素粒子の場合、粒子表面から5 μm 以内の領域のピーク強度比（1580 cm^{-1} /1350 cm^{-1} ）が、粒子中心から5 μm 以内の領域のピーク強度比よりも大きいことが好ましい。

【0024】また、本発明の炭素材料は空孔率が30～70%、特に35～55%であることが好ましい。空孔率がこれより大きいと、機械的強度が低下し、電極用のペーストを作成する際に破壊される場合がある。これよ

り小さいと、空孔が有効に機能せず、ほぼ表面機能のみで支配され、本発明の特異な構造の効果が発現しにくくなる。空孔率は水銀圧入法により測定できる。

【0025】本発明の炭素材料は、通常、球状である。ただし、従来の熱処理した炭素材料よりもその表面は空洞があり、凸凹である。

【0026】本発明の電極用炭素材料を得るために熱プラズマ処理する原料としては、熱プラズマ処理により炭化可能な樹脂系材料を用いることができる。例えば、フェノール樹脂、アクリル系樹脂、フラン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリアクリロニトリル等の鎖状ビニル系高分子、ポリフェニレンのようなビフェニル結合からなる高分子などの各種樹脂が用いられ、中でもフェノール樹脂、好ましくは真球状のフェノール樹脂が電池用電極材料への展開をはかる上で好ましい。また、従来人造黒鉛材料の原料として用いられてきたメソフェーズカーボン原料をそのまま使用できる。この場合も、従来の材料とは全く異なる上記のような構造をもつ黒鉛系材料を提供できる。

【0027】なお、原料に球状のものをを用いてプラズマ処理すれば球状の粒子が得られる。原料の平均粒子径は得られる粒子の平均粒子径に反映されるので、0.1～100 μm 、好ましくは0.5～50 μm であることが好ましい。

【0028】本発明の炭素材料の組成は、炭素（黒鉛）の他に、H、O、N等を5wt%以下、好ましくは3wt%以下含有していてもよい。

【0029】本発明の炭素材料、特に黒鉛系材料をリチウム二次電池の負極材料に用いると、容量が大きくなり、しかも、不可逆容量は十分に小さい。また、電気二重層キャパシタの分極性電極材料に用いると、静電容量が大きくなり、自己放電もほとんど起こらない。しかも、平均粒子径が大きいので取り扱いやすく、電極の作製が容易である。

【0030】次に、本発明の炭素材料の作製方法を説明する。

【0031】本発明では、上記のような炭素原料を、還元性雰囲気中または反応性雰囲気中において、10～760Torr、3,000～15,000℃での熱プラズマ処理を0.001～10秒間、好ましくは0.02～5秒間施すことにより炭素材料を得る。熱プラズマは中圧（100～500Torr）から大気圧において発生するプラズマで、通常の低圧プラズマと異なり熱平衡に近いプラズマが得られるため、単にプラズマ等局所的な反応を行うだけでなく、系に存在する物質まで高温にすることができる。したがって、熱プラズマにより高温相の生成および表面改質の両方が可能になる。具体的な現象としては、例えばプラズマガスに窒素を用いたときの表面の窒素化、水素を用いたときの表面の水素化、あるいは原子レベルでの物理的破壊、あるいは粒子表面のクリーニ

ング等が考えられる。本発明の炭素材料は、材料の粒子を熱プラズマ雰囲気を用いて、超高温処理によって黒鉛化し、さらに、表面をイオン、ラジカル等で叩いて表面処理を行い、修飾することで得られ、その結果として粒子特性が従来に比べて飛躍的に向上する。

【0032】本発明における熱プラズマ処理は、例えば「石垣隆正、セラミックス、30(1995)No. 11, 1013~1016」、特開平7-31873号公報等の記載を参照することができる。ただし、これらに記載の方法は、本発明とは違って、粒径10 μ m オーダーでの球状粒子あるいは非平衡相生成に必要な3,000 $^{\circ}$ C以上での熱プラズマ処理時間を取らず、むしろ超高温領域を離れるときの急冷効果を利用しているので、本発明のような炭素材料は得られない。

【0033】具体的には、例えば図1に示すような高周波熱プラズマの発生装置(熱プラズマトーチ)が用いられる。これは、プラズマトーチ中へ連続的に対象物を導入し、下部において回収するものである。図1の装置(トーチ)10は、水冷二重管11の外に高周波コイル12を巻き、その内部に高周波電磁誘導により熱プラズマを形成するものである。水冷二重管11の上部は蓋13が取り付けられており、蓋13には熱プラズマ処理に供する炭素原料の粉末とキャリアガスとを供給する粉末供給用水冷プローブ14が設置されている。また、装置(トーチ)10内部にはプラズマを形成するためのプラズマガスGp、プラズマ流の外側を包むためのシースガスGsが導入される。

【0034】熱プラズマの発生条件としては、通常、周波数0.5~6MHz、特に3~6MHz、投入電力3~60kWとすればよく、トーチ内部の圧力は10~760Torrとすればよく、特に100~500Torrとすることが好ましい。

【0035】導入するプラズマガスとしては、窒素、アルゴン、水素等が好ましい。また、これらのガスはさらに混合して用いてもよい。特に、窒素+アルゴン(窒素1~20%)、水素+アルゴン(水素1~20%)を用いることが好ましい。

【0036】またシースガスとしては酸素+アルゴン、水素、窒素、アルゴン、炭酸ガス+アルゴン等が用いられ、さらにこれらを混合して用いてもよく、アルゴンを主体とするときには、トーチ内壁を保護するため水素、窒素のような二原子気体が混合される。

【0037】これらのガスの総流量は、通常、2~200リットル/分、好ましくは30~130リットル/分とすればよい。

【0038】このような条件下で発生する熱プラズマ中に導入される粉末量は、1分あたりの導入量で0.001~0.5kgとすることが好ましい。また、キャリアガスは、アルゴン、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素等を用いればよく、さらにこれらを混合して用いてもよく、そ

の流量は1~100リットル/分とすればよい。また、粉末の平均粒径(粉末が球状でないときは投影面積を円に換算した相当径)は、0.5~50 μ mであることが好ましい。

【0039】このようにして3,000~15,000 $^{\circ}$ Cの還元性または反応性の雰囲気での熱プラズマ処理が可能になる。

【0040】さらに、本発明では、3,000~15,000 $^{\circ}$ Cの温度領域における粉末の滞留時間を0.001~10秒、特に0.02~0.5秒程度とすることが好ましい。このようにすることで、上記のような高表面積の炭素材料を得ている。

【0041】なお、本発明に用いるプラズマトーチの大きさは、図1に従えば、管径10~1000mm程度、高さ50~3000ミリ、特に1000~3000mm程度のものである。

【0042】このようにして2~10時間の稼動で、1~100kg程度の炭素原料の熱プラズマ処理を行うことができる。なお、上記処理量は、本発明の実施例において使用した装置に関するものであるが、基本的には、連続、大型化も可能で原理的に制約はない。

【0043】こうして熱プラズマ処理された炭素原料は、電極用としてバインダーとともに用いられる炭素材料として使用される。以下、熱プラズマ処理された炭素原料、つまり本発明の炭素材料を改質炭素材料という。

【0044】なお、炭素原料は、単独で熱プラズマ処理してもよいが、酸化物を混合した状態で熱プラズマ処理してもよい。この場合に用いる酸化物としては、例えばコバルト酸リチウム(LiCoO₂)、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)、マンガン酸リチウム(LiMnO₂)、リチウムマンガンスピネル(LiMn₂O₄)、リチウムバナジウム化合物、V₂O₅などが好ましい。混合物中の酸化物の比率は、5重量%以下とすることが好ましい。

【0045】次に、改質炭素材料を、リチウム二次電池の負極材料とする場合について述べる。

【0046】改質炭素材料はバインダーとともに用いられる。使用するバインダーは特に限定されず、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(ECTFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)などのフッ素樹脂、ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-HFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム

(VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-CTFE系フッ素ゴム)、などのビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系フッ素ゴム(TFE-P系フッ素ゴム)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル系フッ素ゴムおよび熱可塑性フッ素ゴム(例えば、ダイキン工業製ダイエルサーモプラスチック)等を使用することができる。

【0047】上記バインダーは、通常、粉末状として溶媒(溶剤)中に溶解あるいは分散した状態で使用されるが、溶媒を用いずに粉末のまま使用される場合もある。用いる溶媒は特に限定されず、水、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン等の各種溶媒を目的に応じて選択すればよい。

【0048】なお、改質炭素材料とバインダーとを混合する際に、酸化物を加えてもよい。この場合の酸化物としては、上述した熱プラズマ処理の際に炭素原料と混合され得るものとして挙げた各種酸化物が好ましい。この場合、酸化物/(改質炭素材料+酸化物)は、5重量%以下とすることが好ましい。

【0049】また、改質炭素材料には、導電助剤を混合することが好ましい。導電助剤としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、あるいは導電性を示す酸化物や窒化物等が挙げられる。導電助剤の使用量は、改質炭素材料の1~15重量%程度とすればよい。

【0050】バインダーの使用量は、固形分:バインダー=80:20~95:5、さらには85:15~93:7であることが好ましい。このような量比で用いることで結着性が良好になる。なお、固形分とは、改質炭素材料、上記酸化物、導電助剤である。

【0051】リチウムイオン二次電池等の負極の製造に際しては、負極層を形成するための負極層用塗料を調製し、これを集電体表面に塗布する。

【0052】負極層用塗料は、改質炭素材料、バインダーおよび各種添加剤等を必要に応じて溶剤などとともに攪拌機、ボールミル、スーパーサンドミル、加圧ニーダー等の分散装置により混合分散して得られる。この場合の改質炭素材料の平均粒径(粒子が球状でないときは投影面積を円に換算した相当径)は、好ましくは15~4

0μmである。

【0053】集電体の材質および形状については負極の場合は特に限定されず、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをを用いればよい。

【0054】上記のような負極層用塗料を、上記集電体に塗設して負極が形成される。塗設の方法は特に限定されず、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法など公知の方法を用いればよい。その後、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行う。

【0055】改質炭素材料から形成された負極とともに、リチウム二次電池では正極および電解液が用いられる。

【0056】正極材料としては、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、または導電性高分子材料を用いればよく、例えばコバルト酸リチウム(LiCoO₂)、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)、マンガ酸リチウム(LiMnO₂)、リチウムマンガンスピネル(LiMn₂O₄)、リチウムバナジウム化合物、V₂O₅、TiS₂、MoS₂、FeS₂、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセンなどが挙げられ、特公昭61-53828号公報、特公昭63-59507号公報等に記載のものが挙げられる。

【0057】なお、正極材料に金属酸化物や金属硫化物等を用いる場合、導電剤として、グラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の炭素材料等を含むさせることが好ましい。

【0058】正極は、正極層を形成するための正極層用塗料を用い、負極と同様にして製造することができる。この場合の集電体はアルミニウム、チタン、ステンレス鋼等の金属や合金を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをを用いればよい。

【0059】電解液は、リチウム含有電解質を非水溶媒に溶解して調製する。リチウム含有電解質としては、例えば、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆等から適宜選択すればよい。非水溶媒としては、例えば、エーテル類、ケトン類、カーボネート類等、特開昭63-121260号公報などに例示される有機溶媒から選択することができるが、本発明では特にカーボネート類を用いることが好ましい。カーボネート類のうちでは、特にエチレンカーボネートを主成分とし他の溶媒を1種類以上添加した混合溶媒を用いることが好ましい。これらの混合比率はエチレンカーボネート:他の溶媒=30~70:70~30(体積比)とすることが好ましい。エチレンカーボネートは凝固点が36.4℃と高く、常温では固化しているため、エチレンカーボネート単独では電

池の電解液としては使用できないが、凝固点の低い他の溶媒を1種類以上添加することにより、混合溶媒の凝固点が低くなり、使用可能となる。この場合の他の溶媒としてはエチレンカーボネートの凝固点を低くするものであれば何でもよい。例えばジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -オクタノイクラクトン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン、ブチレンカーボネート、蟻酸メチルなどが挙げられる。負極の活物質として改質炭素材料を用い、かつ前記混合溶媒を用いることにより、電池容量が著しく向上し、不可逆容量は十分に小さくすることができる。

【0060】また、電解液を有機高分子によりゲル化した固体電解質もしくはリチウム塩を高分子中に溶解させた電解質、例えばポリエチレンバーオキサイドにリチウム塩を溶解させた電解液を全く含まない電解質を使用することもできる。またはリチウムイオン導電性無機化合物（例えばヨウ化リチウム）と有機高分子化合物の複合化材料が利用できる。

【0061】本発明におけるリチウム二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極および負極と、必要に応じて設けられるセパレータとから構成される。本発明によるリチウム二次電池は、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池などに適用される。

【0062】また、改質炭素材料は、電気二重層キャパシタの分極性電極材料とすることができる。

【0063】このような場合、改質炭素材料は、適当な粒径の粉末にして電解質溶液と混合してペースト化して用いてもよいが、通常は、バインダーを用いてペレットまたはシート状にして用いられる。バインダーを用いてペレット状またはシート状にして用いる方が単位体積当りの容量が大きく、機械的強度が大きく、取扱いやすい。ペレットまたはシート状にして用いる場合について述べると、改質炭素材料の粒径を、平均粒径が1~100 μ mとなるような粉末にし、この粉末に対して1~30重量%のバインダーを混合し、公知の方法でプレス、押し出したりは圧延などの方法により成形すればよい。

【0064】用いられるバインダーとしては、種々の天然ないし合成高分子が挙げられる。具体的には、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH₄塩、カルボキシエチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH₄塩、ヒドロキシメチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH₄塩、ヒドロキシエチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH₄塩、アルギン酸およびそのNa塩、デンプン、

アラビアゴム、ゼラチン、ポリアクリル酸および塩、ポリメタクリル酸および塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、天然ゴム、シリコンゴム、ブチルゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリブテン、ポリビニルブチラール、ポリフッ化ビニリデン、ポリ三フッ化塩化エチレンおよび三フッ化塩化エチレンとエチレンとの共重合体、ポリ四フッ化エチレンおよび四フッ化エチレンとエチレン、六フッ化プロピレン、あるいはパーフロロアルキルビニルエーテルとの共重合体などである。

【0065】また、これらの高分子化合物は、可能であればそのまま、あるいは電子線に感応する基を導入し、さらには電子線硬化型のモノマー化合物と混合して電子線硬化して用いてもよい。

【0066】このようなペレット状もしくはシート状の電極層は、集電体とともに電気二重層キャパシタの分極性電極を形成する。

【0067】分極性電極に用いられる集電体は、白金、導電性ブチルゴム等の導電性ゴムなどであってよく、また、アルミニウム、ニッケル等の金属の溶射によって形成してもよく、上記電極層の片面に金属ネットを付設してもよい。

【0068】電気二重層キャパシタには、このような分極性電極のほか、電解質溶液が用いられる。

【0069】電解質溶液としては、水溶液系であっても有機溶媒系であってもよい。

【0070】水溶液系の電解質溶液の溶媒として用いられる水の25℃での誘電率 ϵ は、78である。水溶液系の電解質としては、例えば硫酸、四フッ化ホウ酸などの酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどの塩基、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アンモニウムなどの塩化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムなどの炭酸塩等が好適に使用される。これらの電解質の中で、硫酸、四フッ化ホウ酸、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムは、それぞれ高い電気伝導度が得られる点で特に好ましい。

【0071】水溶液系の電解質溶液の濃度は、10~90重量%の範囲で適宜選択することができる。一般に90重量%超の濃度になると寒冷時に溶質が析出するなどの問題が発生し、また10重量%未満の濃度では、電導度が低下してキャパシタの内部抵抗を増大させるので好ましくない。

【0072】また、有機溶媒系の電解質溶液を用いるときの電解質としては、テトラエチルアンモニウムやテトラブチルアンモニウムのBF₄塩やClO₄塩等の第4級オニウム塩、LiBF₄、LiClO₄、NaPF₆等の金属塩など、例えば特開平1-258410号公報等に記載のものが挙げられる。

【0073】有機溶媒としては、公知の種々のものであってよく、電気化学的に安定な非水溶媒であるプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホランあるいはニトロメタンの単独または混合物が好ましい。有機溶媒の25℃での比誘電率は、60以上であることが好ましい。

【0074】このような有機溶媒系の電解質溶液における電解質の濃度は、0.1～3モル/lとすればよい。

【0075】電気二重層キャパシタに用いられるセパレータは、イオンを透過する多孔質セパレータであってよく、多孔質セパレータとしては、例えばポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維混抄不織布などが好適に使用できる。また、ガラスマットフィルタを用いてもよい。

【0076】また、絶縁性ガスケットとしては、ポリプロピレン、シリコンゴム、ブチルゴム等の絶縁体を用いればよい。

【0077】本発明における電気二重層キャパシタの構造は特に限定されないが、通常、一对の分極性電極がセパレータを介して配置されており、分極性電極の電極層およびセパレータには電解質溶液が含浸されており、分極性電極およびセパレータの周辺部には絶縁性ガスケットが配置されている。このような電気二重層キャパシタはコイン型、ペーパー型、積層型等と称されるいずれのものであってもよい。

【0078】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例1>炭素原料として、ほぼ真球状のフェノール樹脂（ユニチカ製ユニベックスC、平均粒径30 μ m）を用いた。図1に示すようなプラズマトーチを用い、フ

ェノール樹脂を連続的に散布し、熱プラズマ処理を行い、炭素粒子を得た。熱プラズマ条件としては、プラズマガスにはAr+H₂混合ガス（H₂14.3%）を用い、トーチ内部の圧力は400Torrとした。また、周波数は2MHz、投入電力は40kWとし、粉末供給速度は5g/minとした。プラズマ処理時間は2～3秒とした。モデル計算によれば、プラズマ温度は10,000℃となる。

【0079】<実施例2>プラズマガスにはAr+N₂混合ガス（N₂14.2%）を用い、トーチ内部の圧力を400Torrとした他は、実施例1と同様にしてフェノール樹脂をプラズマ処理し、炭素粒子を得た。

【0080】<実施例3>プラズマガスにはAr+N₂混合ガス（N₂14.2%）を用い、トーチ内部の圧力を200Torrとした他は、実施例1と同様にしてフェノール樹脂をプラズマ処理し、炭素粒子を得た。

【0081】<比較例1>実施例と同じフェノール樹脂を、N₂雰囲気中、1100℃で3時間熱処理して炭化した後、真空中、2600℃で1時間熱処理し、炭素粒子を得た。

【0082】<比較例2>実施例と同じフェノール樹脂を、N₂雰囲気中、1100℃で3時間熱処理して炭化し、炭素粒子を得た。

【0083】実施例1～3、比較例1、2の炭素粒子のBET表面積をN₂吸着により測定した。その結果について表1に示す。また、その平均粒子径をレーザー回折粒径測定装置により測定した。その結果について表1に示す。

【0084】

【表1】

	プラズマガス	圧力 (Torr)	表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μ m)	d(002) (Å)
実施例1	Ar-H ₂	400	85.2	47	3.444
実施例2	Ar-N ₂	400	93.6	48	3.448
実施例3	Ar-N ₂	200	83.1	46	3.455
比較例1	(1100℃、2600℃熱処理)		0.803	45	3.456
比較例2	(1100℃熱処理)		0.240	48	3.562

【0085】本発明のプラズマ処理をした実施例1～3の粒子は、比較例1、2の粒子と比べて表面積の顕著な増大が見られた。また、実施例1～3の粒子は、比較例1、2の粒子と同等の平均粒子径だった。つまり、プラズマ処理することで、微粒子化することなく、表面積を増大することができる。

【0086】実施例1～3、比較例1、2の炭素粒子について、X線（Cu-K α ）回折（XRD）を行った。この結果、実施例1～3のプラズマ処理した炭素粒子では、20° $\leq 2\theta \leq 25^\circ$ に非晶質炭素に由来するブロードなピーク（以下、ピークIという）と、2 $\theta = 26.55^\circ$ に黒鉛化を示すピーク（以下、ピークIIという）とが見られた。つまり、黒鉛化した部分と黒鉛化が進行していない部分とが共存していることが示される。このときのピークIIは、黒鉛よりはブロードであったが、半値幅は2.35°以下であった。また、1100℃、2600℃で熱処理した比較例1の粒子ではピークIIが大きく、1100℃で熱処理した比較例2の粒子ではピークIが大きくなった。XRDから求めた格子間隔d(002)を表1に示す。

ードなピーク（以下、ピークIという）と、2 $\theta = 26.55^\circ$ に黒鉛化を示すピーク（以下、ピークIIという）とが見られた。つまり、黒鉛化した部分と黒鉛化が進行していない部分とが共存していることが示される。このときのピークIIは、黒鉛よりはブロードであったが、半値幅は2.35°以下であった。また、1100℃、2600℃で熱処理した比較例1の粒子ではピークIIが大きく、1100℃で熱処理した比較例2の粒子ではピークIが大きくなった。XRDから求めた格子間隔d(002)を表1に示す。

【0087】次に、これらの粒子についてTEM（透過型電子顕微鏡）により黒鉛化を検討した。プラズマ処理（Ar-H₂、400Torr）後の実施例1の炭素粒子の粒子外周部のTEM写真を図2、3に、粒子中心部のTEM写真を図4、5に示す。TEM写真において、黒い網目に見える部分が黒鉛化（結晶化度、結晶サイズの成長）が進んでいる部分である。これらの写真から明らかに、本発明のプラズマ処理した粒子は、粒子外周部の方が粒子中心部よりも黒鉛化が進んでいることがわかる。比較例1、2の炭素粒子のTEM写真では、粒子表面近傍と粒子中心近傍とは違いが見られなかった。なお、実施例2、3の炭素粒子のTEM写真についても、実施例1と同様の結果が得られた。

【0088】以上の結果より、本発明の炭素粒子は、粒子内部に黒鉛化の進んだ部分（外周部）と進んでいない部分（中心部）とが共存していることが明らかになった。比較例の場合は、上記のような二相が共存した状態ではなく、均一な構造をしていた。

【0089】次に、実施例1～3、比較例1、2の炭素粒子について、黒鉛化度をラマン分光法により測定した。マイクロモードで断面測定するために、まず、粒子を樹脂に包埋して粒子断面を研磨し、粒子断面の中心から表面にかけてビーム径1μmで11点等間隔に測定した。そして、黒鉛構造に由来する1580cm⁻¹付近のピークと黒鉛構造の乱れに由来する1350cm⁻¹付近のピークとの強度比（1580cm⁻¹/1350cm⁻¹）から黒鉛化度を求めた。その結果を図6に示す。なお、実施例1の炭素粒子も実施例2、3の炭素粒子と同等の結果が得られた。

【0090】実施例1～3の粒子は、粒子中心から粒子直径の1/4、さらには1/16以内の領域（粒子中心部）（粒子中心から5、5～6μm程度）と粒子表面か

ら粒子直径の1/4、さらには1/16以内の領域（粒子外周部）（粒子表面から5、5～6μm程度）とを比較したとき、粒子中心部よりも粒子外周部の方が、1580cm⁻¹付近のピークと1350cm⁻¹付近のピークとの強度比（1580cm⁻¹/1350cm⁻¹）が大きい、つまり、黒鉛化度が高かった。実施例1～3の粒子は、粒子外周部の黒鉛化度が内部よりも高い傾斜構造を有しており、黒鉛化度は連続的に変化している。それに対し、比較例1、2の炭素粒子は、黒鉛化度は、粒子外周部も内部も同程度で、均一に黒鉛化されていた。

【0091】また、プラズマ処理（Ar-H₂、400Torr）後の実施例1の炭素粒子の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を撮影した。図7に粒子の断面全体のSEM写真を、図8に粒子中心部のSEM写真を、図9に粒子外周部のSEM写真を示す。これらの写真から明らかに、本発明のプラズマ処理した粒子は、内部が、表面近傍よりも空洞化していることがわかる。また、プラズマ処理したものは、従来の熱処理したものと比べて、表面が凸凹であり、空洞ができていた。なお、実施例2、3の炭素粒子のTEM写真についても、実施例1と同様の結果が得られた。

【0092】実施例1～3、比較例1、2の炭素粒子について、水銀圧入法により空孔率を測定したところ、実施例1の炭素粒子は46%、実施例2の炭素粒子は54%、実施例3の炭素粒子は55%、比較例1の炭素粒子は24%、比較例2の炭素粒子は28%であった。

【0093】また、高温ガス化法により、実施例1～3、比較例1、2の炭素粒子の組成を調べた結果について表2に示す。

【0094】

【表2】

	プラズマガス	圧力 (Torr)	C (wt%)	H (wt%)	O (wt%)	N (wt%)
実施例1	Ar-H ₂	400	99.51	0.201	0.249	0.044
実施例2	Ar-N ₂	400	99.36	0.187	0.338	0.116
実施例3	Ar-N ₂	200	99.70	0.115	0.119	0.064
比較例1	(1100℃、2600℃熱処理)		99.97	0.010	0.003	0.013
比較例2	(1100℃熱処理)		98.48	0.307	0.823	0.386

【0095】また、これらの粒子について電極作製上重要である充填密度について測定したところ、実施例1～3の粒子の充填密度は、比較例1、2の粒子と同等であった。

【0096】＜実施例4＞実施例1～3、比較例1、2の炭素粒子、さらには、比較例1の炭素粒子を粉碎したBET表面積100m²/g、平均粒子径30μmの比較例3の炭素粒子を用いて電極を作製した。

【0097】電極の作製

実施例1～3、比較例1～3の炭素粒子に対して、コバルト酸リチウムを炭素粒子：コバルト酸リチウムが重量比で95：5となるように混合した。この混合物に対して、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン、さらに導電助剤としてカーボンブラックを用い、混合物：導電助剤：バインダーが重量比で82：9：9となるように混合した。この混合物に対してN-メチルピロリドンを加えて混練し、電極層用塗料を得た。

【0098】この電極層用塗料をメタルマスク印刷法で

24mm×24mm×1mmのチタン板に20mm×20mmの面積に塗布した後、大気圧下において150℃で30分間、引き続き真空下において200℃で1時間乾燥させた。次いで、チタン板に直径1mmのチタン棒をスポット溶接して、測定試料とした。

【0099】電極特性の評価

図10に示すようなセルを用いて放電容量を測定した。図11のセルは、ガラスビーカー1内に作用極3、対極4、およびルギン管6内に収容された参照極5が配置されているもので、ビーカー1内には電解液7が満たされている。またビーカー1の上部およびルギン管6の上部には、図示のようにシリコン栓2が設置されている。

【0100】このようなセルを用い、作用極3を上記測定試料とし、電解液には LiClO_4 を1Mの濃度に溶解したエチレンカーボネート（以下ECと略記）とジメチルカーボネート（以下DMCと略記）との混合溶媒を用いた（ECとDMCの体積比は1：1）。対極および参照極にはリチウムを用いた。充電は1mAで0V vs Li^+/Li になるまで行い、放電は1mAで3V vs Li^+/Li になるまで行った。炭素粒子1gあたりの放電容量と不可逆容量を表3に示す。

【0101】

【表3】

	プラズマガス	圧力 (Torr)	表面積 (m^2/g)	平均粒子径 (μm)	放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)
実施例1	Ar-H ₂	400	85.2	47	290	35
実施例2	Ar-N ₂	400	93.6	48	280	30
実施例3	Ar-N ₂	200	83.1	46	245	28
比較例1	(1100℃、2600℃熱処理)		0.303	45	130	19
比較例2	(1100℃熱処理)		0.240	48	205	35
比較例3	(比較例1の炭素粒子を粉砕)		100	30	180	20

【0102】上記の結果より、熱プラズマ処理した本発明の炭素粒子を用いることによって、従来の熱処理した炭素粒子を用いるよりも容量が増加した。また、本発明のものと同等の比表面積をもつ比較例3の炭素粒子を用いるよりも、本発明の炭素粒子を用いると不可逆容量が減少した。しかも、本発明の炭素粒子は、平均粒子径の小さい比較例3の炭素粒子よりも取り扱いやすく、電極層の形成が容易であった。

【0103】なお、電極作製の際に、コバルト酸リチウムを添加せず、熱プラズマ処理した炭素粒子だけを用いた場合でも、上記と同様な結果が得られた。

【0104】＜実施例5＞実施例1～3、比較例1、2の炭素粒子、比較例1の炭素粒子を粉砕したBET表面積800 m^2/g 、平均粒子径0.1 μm の比較例4の炭素粒子を用いて電気二重層キャパシタを作製した。

【0105】電気二重層キャパシタの作製

実施例1～3、比較例1、2、4の炭素粒子に対して、10重量%のポリテトラフルオロエチレンを添加して湿式混練してペースト化し、これを乾燥してシート化した。このシート状の電極材料を直径6mm、厚さ0.5mm

のタブレット状に加工した後、プラズマ溶射法によりタブレットの片面に厚さ100 μm のアルミニウム層からなる集電体を形成し、分極性電極を得、これを用いてコイン型電気二重層キャパシタを作製した。セパレータには直径10mmのポリプロピレン製多孔膜を用い、これを介して分極性電極を相対向させ、その後、テトラエチルアンモニウムのホウフッ化塩を電解質とした1モル/リットルのプロピレンカーボネート溶液を電解質溶液として注入後、封口し、ケーシングを行った。

【0106】電気二重層キャパシタの評価

このようにして作製したキャパシタを、2.4Vで充電後、1mAで定電流放電して静電容量を調べた。その結果を表4に示す。静電容量は、比較例4の炭素粒子を電極材料に用いた電気二重層キャパシタの静電容量を1としたときの相対値で表した。また、放置して自己放電が起こるかどうかが調べた。その結果を表4に示す。自己放電（容量変化率/日）が50%未満のものを○、50%以上のものを×として示した。

【0107】

【表4】

	プラズマガス	圧力 (Torr)	表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)	相対 静電容量	自己 放電
実施例1	Ar-H ₂	400	85.2	47	2.8	○
実施例2	Ar-N ₂	400	93.6	48	3.7	○
実施例3	Ar-N ₂	200	83.1	46	2.6	○
比較例1	(1100℃、2600℃熱処理)		0.303	45	0.7	
比較例2	(1100℃熱処理)		0.240	48	1.2	
比較例4	(比較例1の炭素粒子を粉砕)		800	0.1	1	×

【0108】上記の結果より、熱プラズマ処理した本発明の炭素粒子を用いることによって、従来の熱処理した炭素粒子を用いるよりも静電容量が増加した。また、本発明のものと同等の比表面積をもつ比較例4の炭素粒子を用いたキャパシタと比べて、本発明の炭素粒子を用いたキャパシタは自己放電が少なくなった。しかも、本発明の炭素粒子は、平均粒子径の小さい比較例4の炭素粒子よりも取り扱いやすく、分極性電極の作製が容易であった。

【0109】以上、実施例では、電極用炭素系材料を得る目的で球状のフェノール樹脂についてプラズマ処理を行った結果を示しているが、原料としてはフェノール樹脂に限定されることなく、熱プラズマ処理により炭化可能ならば他の樹脂系材料にも適用できることは明らかである。また、従来球状人造黒鉛材料の原料として用いられてきたメソフェーズカーボン原料を用いても同様の効果が得られる。

【0110】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、比表面積、平均粒子径ともに大きく、機能の増大を図れ、かつ、比表面積増加に伴う特性劣化が抑制され、さらには、電極作製上有利である炭素材料、および、その製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において熱プラズマ処理を行うために用いる高周波熱プラズマの発生装置（プラズマトーチ）の概略構成図である。

【図2】粒子の黒鉛化を示す図面代用写真であり、熱プラズマ処理したフェノール樹脂の外周部のTEM写真である。

【図3】粒子の黒鉛化を示す図面代用写真であり、熱プラズマ処理したフェノール樹脂の外周部のTEM写真である。

【図4】粒子の黒鉛化を示す図面代用写真であり、熱プラズマ処理したフェノール樹脂の中心部のTEM写真である。

【図5】粒子の黒鉛化を示す図面代用写真であり、熱プラズマ処理したフェノール樹脂の中心部のTEM写真である。

【図6】ラマンスペクトルから求めた粒子断面の黒鉛化度を示すグラフである。

【図7】粒子構造を示す図面代用写真であり、熱プラズマ処理を施したフェノール樹脂の断面全体のSEM写真である。

【図8】粒子構造を示す図面代用写真であり、熱プラズマ処理を施したフェノール樹脂の断面の粒子中心部のSEM写真である。

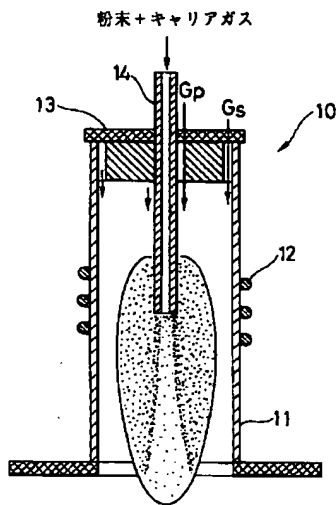
【図9】粒子構造を示す図面代用写真であり、熱プラズマ処理を施したフェノール樹脂の断面の粒子外周部のSEM写真である。

【図10】電気化学測定用セルの概略構成図である。

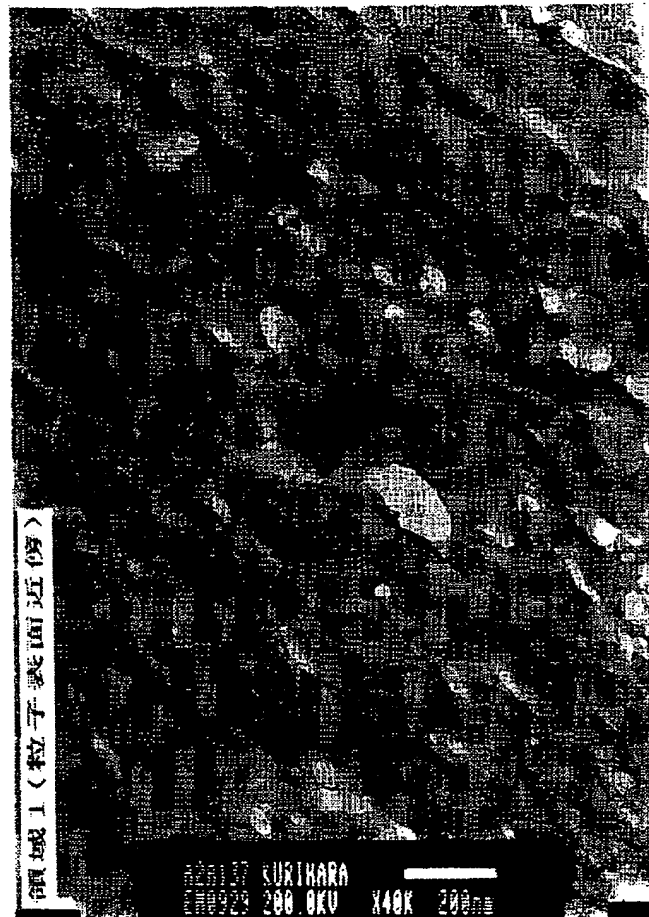
【符号の説明】

- 1 ガラスビーカー
- 2 シリコン栓
- 3 作用極
- 4 対極
- 5 参照極
- 6 ルギン管
- 7 電解液
- 10 高周波熱プラズマの発生装置（プラズマトーチ）
- 11 水冷二重管
- 12 高周波コイル
- 13 蓋
- 14 粉末供給用水冷プローブ
- Gp プラズマガス
- Gs シースガス

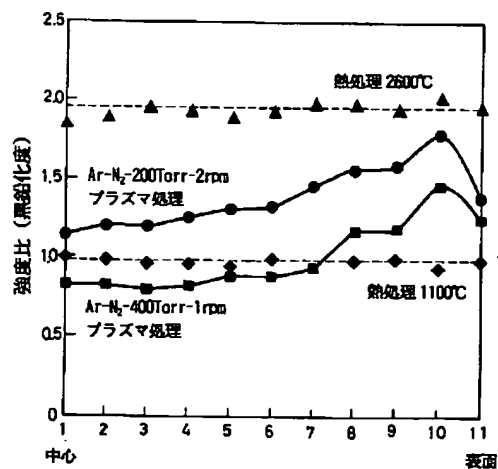
【図1】



【図2】



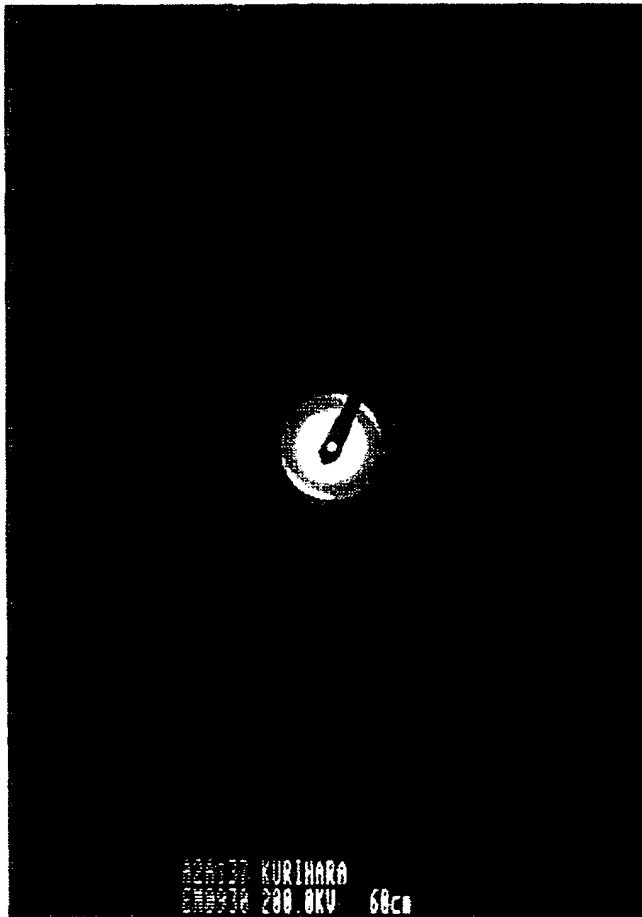
【図6】



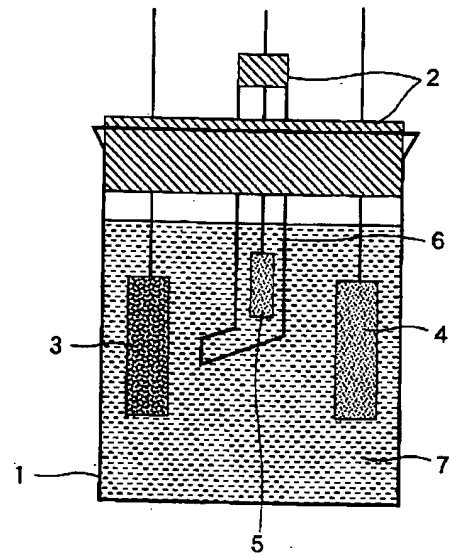
【図7】



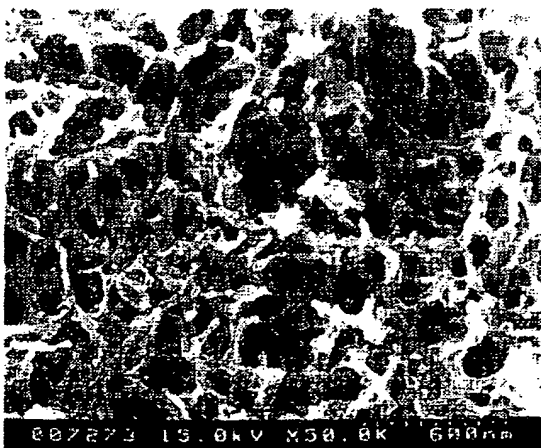
【図3】



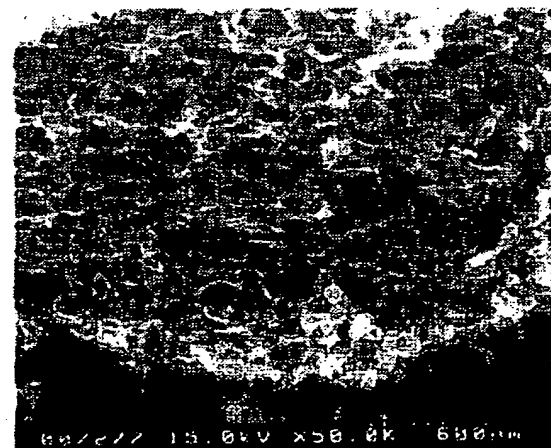
【図10】



【図8】

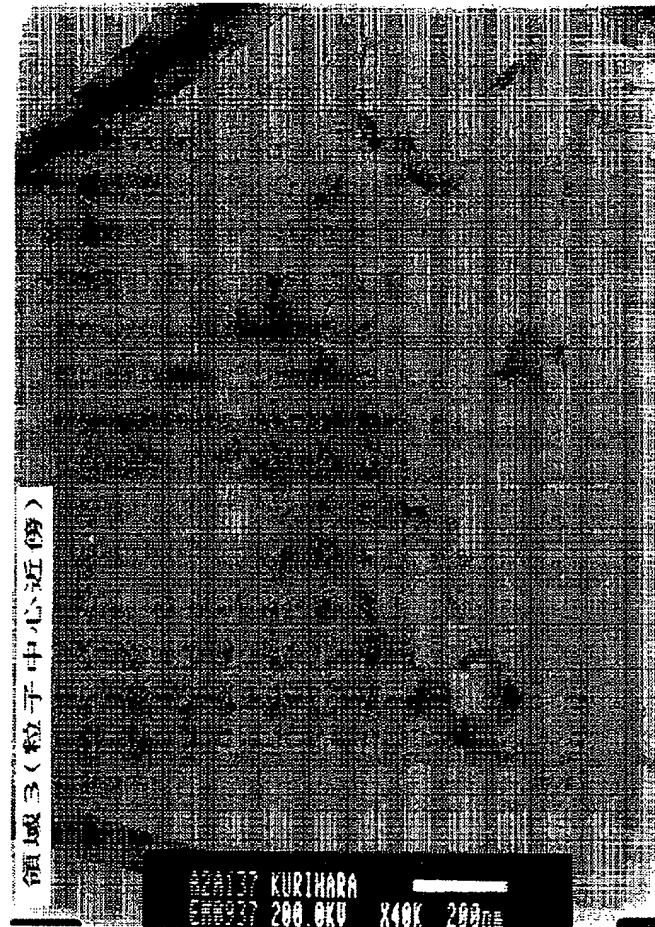


【図9】

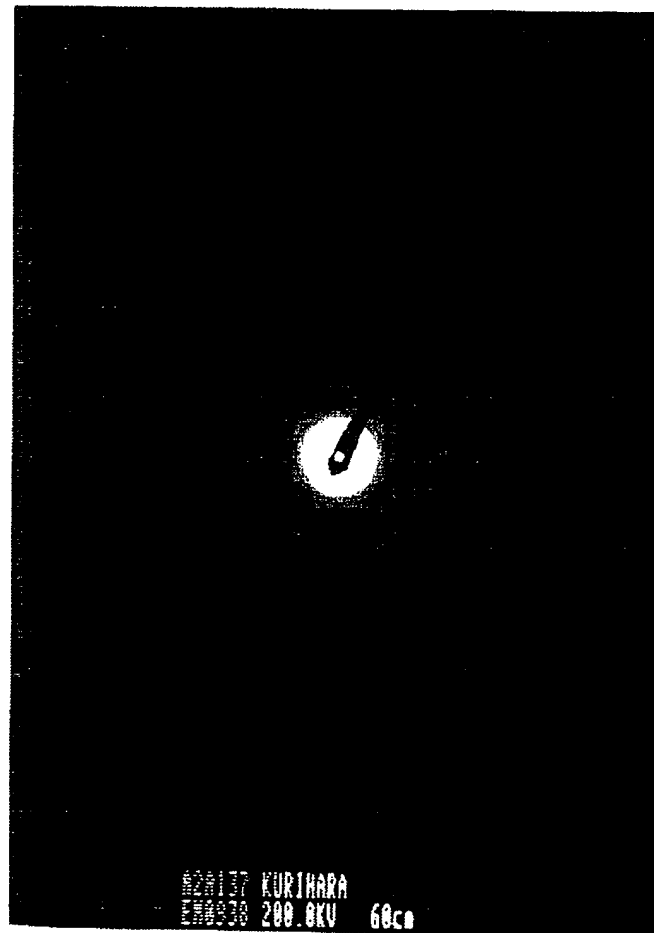


(巻4) 100-223121 (P2000-121

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者	丸山 哲	Fターム(参考)	4G046 CA04 CB05 CB08 CB09 CC02
	東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ		CC03 CC06
	ーディーケイ株式会社内		5H003 AA08 BA00 BA01 BB01 BB11
(72)発明者	石垣 隆正		BC01 BD00 BD02 BD03 BD05
	茨城県つくば市吾妻二丁目807-104		5H014 AA01 AA02 BB00 BB01 CC07
(72)発明者	佐藤 洋一郎		EE08 HH01 HH02 HH06 HH08
	茨城県稲敷郡阿見町荒川沖1594-3		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.